

PAT-NO: JP411145518A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11145518 A

TITLE: MANUFACTURE OF GALLIUM NITRIDE COMPOUND  
SEMICONDUCTOR

PUBN-DATE: May 28, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ITO, JUN	N/A
SHIBATA, NAOKI	N/A
KAMIMURA, TOSHIYA	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOYODA GOSEI CO LTD	N/A

APPL-NO: JP09330944

APPL-DATE: November 13, 1997

INT-CL (IPC): H01L033/00, H01L029/43 , H01S003/18 , H01L021/205

US-CL-CURRENT: 257/E33.03

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the thermal damages into a semiconductor layer through heat treatment at a high temperature to a semiconductor, as well as the deterioration of the surface morphology by reducing the temperature of the heat treatment.

SOLUTION: A buffer layer 2 consisting of AlN, an Si-doped n-type GaN layer 3, a light- emitting layer 4 having a multiple quantum well structure, in which

barrier layers 41 composed of GaN and well layers 42 made up of Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N are laminated alternately, and a p-type GaN layer 5 are laminated and formed successively on a sapphire substrate 1. A Co metal thin-film is formed onto the layer 5, the resistance of the layer 5 is lowered by heat treatment, and the metal thin-film is removed. A light-transmitting (p)-type electrode 6 consisting of a first metal layer 61 composed of Co and a second metal layer 62 made up of Au and an electrode pad 7 are formed successively onto the p-type layer 5, and an (n) electrode 8, consisting of V and Al or an Al alloy is formed onto the n-type layers 3. The first metal layer 61 formed onto the p-type layer 5 is composed of Co which is easily oxidized, oxidized Co extracts hydrogen from the p-type layer 5 at heat treatment to generate a reducing reaction, reduced Co is oxidized again by conducting heat treatment in an O<sub>2</sub> atmosphere, and hydrogen is extracted from the p-type layer 5. In this way, a change into a p-type of the p-type layer 5 is promoted, and the temperature of heat treatment can be lowered.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-145518

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月28日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

C

29/43

H 0 1 S 3/18

H 0 1 S 3/18

H 0 1 L 21/205

// H 0 1 L 21/205

29/46

H

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-330944

(22) 出願日

平成9年(1997)11月13日

(71) 出願人 000241463

豊田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1  
番地

(72) 発明者 伊藤 潤

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1  
番地 豊田合成株式会社内

(72) 発明者 柴田 直樹

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1  
番地 豊田合成株式会社内

(72) 発明者 上村 俊也

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1  
番地 豊田合成株式会社内

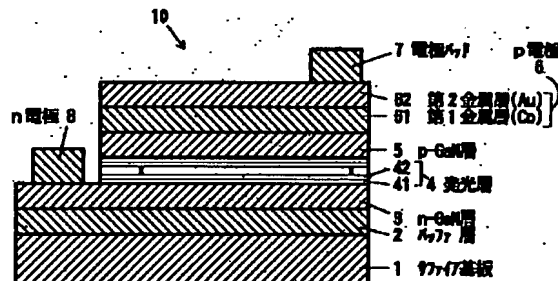
(74) 代理人 弁理士 藤谷 修

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】熱処理温度を低減させること。

【解決手段】サファイア基板1上にはAlNから成るバッファ層2、Siドープのn型GaN層3、GaNから成るバリア層41とGa<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>Nから成る井戸層42とが交互に積層された多重量子井戸構造の発光層4及びp型GaN層5が順次積層形成されている。その後、Co金属薄膜を層5の上に形成して熱処理して層5を低抵抗化し、その金属薄膜を除去した。そして、p型層5上にはCoから成る第1金属層61と、Auから成る第2金属層62との透光性のp電極6と電極パッド7とを順次形成し、n型層3上には、VとAl又はAl合金から成るn電極8を形成した。p型層5上に形成された第1金属層61は酸化しやすいCoから成り、酸化したCoは熱処理時にp型層5から水素を引き抜いて還元反応を生じ、熱処理をO<sub>2</sub>雰囲気中で行うことで、還元されたCoが再び酸化されてp型層5から水素を引き抜く。このようにして、p型層5のp型化が促進され、熱処理温度を低減できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 p型の窒化ガリウム系化合物半導体を製造する方法において、アクセプタ不純物の添加された窒化ガリウム系化合物半導体の表面に金属から成る薄膜を形成した後、熱処理をすることで低抵抗p型半導体を得ることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項2】 前記熱処理は、少なくとも酸素(O)を含む雰囲気中で行われることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項3】 前記金属は、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、アルミニウム(Al)、銅(Cu)、パラジウム(Pd)、マンガン(Mn)、バナジウム(V)及び金(Au)のうち少なくとも1種より成ることを特徴とする請求項1又は2に記載の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項4】 前記薄膜は、5～3000Åの膜厚に形成されたことを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項5】 前記熱処理の後に、前記薄膜を除去した後に電極を形成することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、窒化ガリウム(GaN)系化合物半導体の製造方法において、特に、低抵抗なp型層を形成する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、短波長発光デバイス材料として用いられるGaNをp型化する方法としては、例えばマグネシウム(Mg)などのp型不純物をドーピングしたGaNに対して、電子線照射処理又は窒素雰囲気中熱処理する方法が知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】通常、アクセプタ不純物をドーピングしただけのGaNでは、p型不純物原子と水素原子とが結合しているために、p型不純物原子がアクセプタとして機能せず、このp型不純物原子をアクセプタとして機能させるためには、熱処理温度を700℃以上の高温にしてp型不純物原子と水素原子とを解離させる必要がある。半導体に対する高温の熱処理は半導体層内部への熱的ダメージを与えると同時に表面モフォロジーの悪化を招くため、熱処理温度の低温化が求められている。

【0004】従って、本発明の目的は、熱処理の低温化を実現することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、請求項1に記載の手段によれば、p型のGaN系化合物半導体を製造する方法において、アクセプタ不純物の添加されたGaN系化合物半導体の表面に金属から成る

薄膜を形成した後、熱処理を行う。これにより、薄膜を構成する金属原子が、熱処理時にアクセプタ不純物の添加されたGaN系化合物半導体中の水素を引き抜いて還元反応を起こすため、不純物がアクセプタとして機能し、GaN系化合物半導体中のp型化が促進され、内部までp型化でき、低抵抗なp型半導体を得ることができる。又、熱処理の低温化が可能となり、高温域での表面モフォロジーの劣化を防止できる。

【0006】請求項2に記載の手段によれば、少なくとも酸素(O)を含む雰囲気中で熱処理が行われることにより、GaN中から引き抜かれたHと酸化された金属とが反応しH<sub>2</sub>Oのような形でHを気相中へ逃がすことによって金属原子が還元されるが、この金属原子が雰囲気中の酸素により再び酸化されて水素引き抜き反応を生じさせることが可能になるので、低抵抗化がより促進される。結果的に、熱処理をより低温で行うことができる。尚、ここでいう酸素を含む雰囲気とは、例えばO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、又は、H<sub>2</sub>Oの少なくとも1種又はこれらの混合ガス、又は、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、又は、H<sub>2</sub>Oの少なくとも1種と不活性ガスとの混合ガス、又は、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、NO、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、又は、H<sub>2</sub>Oの混合ガスと不活性ガスとの混合ガス等を用いることをいう。

【0007】請求項3に記載の手段によれば、薄膜を構成する金属は、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、アルミニウム(Al)、銅(Cu)、パラジウム(Pd)、マンガン(Mn)、バナジウム(V)及び金(Au)のうち少なくとも1種より成ることにより、請求項2に記載の手段を具体的に実現できる。

【0008】請求項4に記載の手段によれば、薄膜が5～3000Åの膜厚に形成されることにより、GaN系化合物半導体を効果的に低抵抗化できる。

【0009】又、請求項5に記載の手段によれば、熱処理の後に、金属薄膜を除去し、GaN上に電極が形成されることにより、アロイ温度を最適化できるので駆動電圧を低下することができる。

## 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。図1は、サファイア基板1上に形成されたGaN系化合物半導体発光素子10の断面構成を示した模式図である。サファイア基板1の上にはAlNから成る膜厚約25nmのバッファ層2が設けられ、その上にSiドーパの膜厚約4μmのn型GaN層3が形成されている。このn型GaN層3の上に膜厚約35ÅのGaNから成るバリア層41と膜厚約35ÅのGa<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>Nから成る井戸層42とが交互に積層された多重量子井戸構造(MQW)の発光層4が形成されている。バリア層41は6層、井戸層42は5層である。発光層4の上には膜厚約250nmのp型GaN層5が形成されている。p型GaN層5の上には金属蒸着による膜厚約15ÅのCoから成る第1金

層61と、膜厚約60ÅのAuから成る第2金属層62とが順次積層され、この第1金属層61と第2金属層62とで透光性のp電極6が構成されている。このp電極6上の所定領域に、CoもしくはNiとAu、Al、又はそれらの合金から成る膜厚約1.5 μmの電極パッド7が形成されている。又、n型Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N層3上には、膜厚約200Åのパナジウム(V)と膜厚約1.8 μmのアルミニウム(Al)又はAl合金で構成されたn電極8が形成されている。

【0011】次に、この発光素子10の製造方法について説明する。上記発光素子10は、有機金属気相成長法(以下「MOVPE」と略す)による気相成長により製造された。用いられたガスは、アンモニア(NH<sub>3</sub>)、キャリアガス(H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)、トリメチルガリウム(Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (以下「TMG」と記す)、トリメチルアルミニウム(Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (以下「TMA」と記す)、トリメチルインジウム(In(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (以下「TMI」と記す)、シラン(SiH<sub>4</sub>)とシクロペンタジエニルマグネシウム(Mg(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) (以下「Cp<sub>2</sub>Mg」と記す)である。

【0012】まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したa面を主面とした単結晶のサファイア基板1をMOVPE装置の反応室に載置されたサセプタに装着する。次に、常圧でH<sub>2</sub>を流速2liter/分で約30分間反応室に流しながら温度1100℃でサファイア基板1をベーキングした。次に、温度を400℃まで低下させて、H<sub>2</sub>を20liter/分、NH<sub>3</sub>を10liter/分、TMAを1.8×10<sup>-5</sup>モル/分で供給してAlNのバッファ層2を約25nmの膜厚に形成した。

【0013】次に、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、N<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>を10liter/分、NH<sub>3</sub>を10liter/分、TMGを1.12×10<sup>-4</sup>モル/分、TMAを0.47×10<sup>-4</sup>モル/分、H<sub>2</sub>ガスにより0.86ppmに希釈されたシランを5×10<sup>-9</sup>モル/分で供給して、膜厚約4 μm、電子濃度1×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>、シリコン濃度2×10<sup>18</sup>/cm<sup>3</sup>のn型Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N層3を形成した。上記のn型Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N層3を形成した後、続いて、N<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>を20liter/分、NH<sub>3</sub>を10liter/分、TMGを2.0×10<sup>-4</sup>モル/分で供給して、膜厚約35ÅのGa<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>Nから成る井戸層41を形成した。次に、N<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>の供給量を一定として、TMGを7.2×10<sup>-5</sup>モル/分、TMIを0.19×10<sup>-4</sup>モル/分で供給して、膜厚約35ÅのGa<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>Nから成る井戸層42を形成した。さらに、バリア層41と井戸層42を同一条件で5周期形成し、その上にGa<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>Nから成るバリア層41を形成した。このようにして5周期のMQW構造の発光層4を形成した。

【0014】次に、サファイア基板1の温度を1100℃に保持し、N<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>を20liter/分、NH<sub>3</sub>を10liter/分、TMGを1.12×10<sup>-4</sup>モル/分、Cp<sub>2</sub>Mgを2×10<sup>-5</sup>モル/分で供給して、膜厚約250nm、濃度5×10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup>のMgをドーブしたp型Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N層5を形成した。そのp型Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N層5上にCoを厚さ100 Å(真空度10<sup>-3</sup>Paオーダーで蒸着)に形成し、その後O<sub>2</sub>ガスを供給し、圧力10Pa、約650℃で6分程度加熱した。次にCoを硝酸系エッチング液で除去し

た。次に、p型Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N層5上にエッチングマスクを形成し、所定領域のマスクを除去して、マスクで覆われていない部分のp型Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N層5、発光層4及びn型Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N層3の一部を塩素を含むガスによる反応性イオンエッチングによりエッチングして、n型Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N層3の表面を露出させた。次に、以下の手順で、n型Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N層3に対するn電極8とp型Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N層5に対する透光性のp電極6とを形成した。

【0015】(1) フォトレジストを塗布し、フォトリソグラフィによりn型Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N層3の露出面上の所定領域に窓を形成して、10<sup>-3</sup>Paオーダー以下の高真空中に排気した後、膜厚約200Åのパナジウム(V)と膜厚約1.8 μmのAlを蒸着した。次に、フォトレジストを除去する。これによりn型Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N層3の露出面上にn電極8が形成される。

(2) 次に、表面上にフォトレジストを一様に塗布して、フォトリソグラフィにより、p型Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N層5の上のフォトレジストを除去して、窓部を形成する。

(3) 蒸着装置にて、フォトレジスト及び露出させたp型Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N層5上に、10<sup>-3</sup>Paオーダー以下の高真空中に排気した後、膜厚約15ÅのCoを成膜させて、第1金属層61を形成する。

(4) 続いて、第1金属層61の上に膜厚約60ÅのAuを成膜させて、第2金属層62を形成する。

【0016】(5) 次に、試料を蒸着装置から取り出し、リフトオフ法によりフォトレジスト上に堆積したCo、Auを除去する。

(6) 次に、透光性のp電極6上の一部にボンディング用の電極パッド7を形成するために、フォトレジストを一様に塗布して、その電極パッド7の形成部分のフォトレジストに窓を開ける。次に、CoもしくはNiとAu、Al、又は、それらの合金を膜厚1.5 μm程度に、蒸着により成膜させ、(5)の工程と同様に、リフトオフ法により、フォトレジスト上に堆積したCoもしくはNiとAu、Al、又はそれらの合金から成る膜を除去して、電極パッド7を形成する。

(7) その後、試料雰囲気真空ポンプで排気し、O<sub>2</sub>ガスを供給して圧力3Paとし、その状態で雰囲気温度を約550℃にして、3分程度、加熱し、p型Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N層5と第1金属層61と第2金属層62との合金化処理、n電極8とn型Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N層3との合金化処理を行った。

【0017】上記方法により得られた発光素子10は、従来に比較して低温(約650℃)でp型Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N層5の低抵抗化ができ、電極との合金化処理を最適温度の約550℃で行うことにより、従来に比較して駆動電圧を低減することが可能となった。

【0018】図2は、キャリア濃度及び導電率を測定するために用いたサンプル20である。サファイア基板1上には、図1の構成と同じ組成から成るバッファ層2、p型Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N層5が形成されている。層5にCo金属を100 Åの厚さに形成し、各温度にて6分間熱処理を行った後、

王水で処理して金属層を除去し、四隅に膜厚約3000Åのニッケル(Ni)9を蒸着して、測定を行った。又、比較対象のために金属層を設けずに同様に処理した場合についても測定した。

【0019】図3は、図2のサンプル20を用いて、熱処理温度とキャリア濃度との関係を示した特性図である。この図では、○印及び●印が熱処理時に金属層を設けた場合の結果を示し、□印及び■印が熱処理時に金属層を設けない場合を示している。これにより、金属層を設けて熱処理することによって、キャリア濃度が高まり、p型化が促進されることがわかる。これは、金属層が、熱処理時にp型GaN層5から水素を引き抜いて還元反応を生じるためにp型GaN層5の低抵抗化が促進されるためである。又、金属層を設けた結果のうち○印が、 $O_2$ 雰囲気中で熱処理を行った結果を示し、●印が $N_2$ 雰囲気中で熱処理を行った結果を示すが、 $O_2$ 雰囲気中で熱処理を行う方が、 $N_2$ 雰囲気中で行うよりキャリア濃度が高い、即ちp型化が促進されていることがわかる。 $O_2$ 雰囲気中で約550℃の熱処理により約 $1 \times 10^{17}/cm^2$ のキャリア濃度が得られ、約500℃の熱処理では約 $1 \times 10^{14}/cm^2$ のキャリア濃度が得られる。これは、 $O_2$ 雰囲気中で熱処理することにより、前述の酸化還元反応によりp型GaN層5から水素を引き抜いて連続した酸化還元反応によって、p型GaN層5の低抵抗化が促進されるからである。よって、 $O_2$ 雰囲気を用いることにより、約650℃の熱処理で $1 \times 10^{18}/cm^2$ と最も高いキャリア濃度を得ることが可能である。一方、その他の場合は更なる高温条件が必要とされ、キャリア濃度は、金属層形成後に $O_2$ 雰囲気中で熱処理した場合のキャリア濃度まで到達しなかった。

【0020】図4は、図2のサンプル20を用いて、熱処理温度と導電率との関係を示した特性図である。図中の○印、●印及び■印は、図3と同じ条件で得られた結果を示している。図3と同様な図4に示す特性が得られた。即ち、金属層が、熱処理時にp型GaN層5から水素を引き抜いて還元反応を生じるためにp型GaN層5の低抵抗化が促進されるので、金属層を設けない場合より、金属層を設けた場合の方が高い導電率を得られる。又、 $O_2$ 雰囲気中で熱処理することにより、還元された金属が熱処理時に再び酸化されてp型GaN層5から水素を引き抜いて還元反応を生じるために、p型GaN層5の低抵抗化が促進されるので、 $N_2$ 雰囲気中で熱処理を行う場合よりさらに高い導電率を得られる。図4より、約 $1 \times 10^{-2}/\Omega cm$ 以上の高い導電率を得るには、 $O_2$ 雰囲気を用いれば約550℃で熱処理すればよく、約650℃で熱処理すれば最も高い導電率に達する。以上のことから、約600℃以上の温度、望ましくは650℃で熱処理することで低抵抗p型半導体を得られることがわかる。

【0021】上記図3及び図4は、金属層をCoで構成したときの特性を示したものであるが、他のCo、Au、Ni、Cu、Pd、Mn等の単層構造又はこれらの積層構造を用いた

場合も同様であった。これは、p型GaN層5上に前述の各種の金属層を設けて熱処理することで、p型GaN層5中の水素が金属層に吸着されるので、低抵抗化が促進されるためである。さらに、 $O_2$ 雰囲気中で熱処理することで、金属層が酸化され、その酸化された金属層がさらに水素を吸着してGaN層5の低抵抗化を促進するので、金属層に酸化性金属を用いれば効果的である。

【0022】上記実施例では、p電極6の形成後の熱処理において、10Paの $O_2$ ガス雰囲気を用いたが、 $O_2$ ガスの圧力はこれ以上であっても十分な効果を発揮する。又、p電極6の形成後の熱処理において、 $N_2$ ガスに対して1%の $O_2$ ガスを含ませ、その $O_2$ ガスの分圧を100Paとした雰囲気中での熱処理を行ったが同様な効果が得られた。このように、純粋な酸素ガスの他、 $O_2$ に $N_2$ 、He、Ne、Ar、Krのうちの1種以上を加えたガスが利用可能であり、圧力及び $O_2$ の分圧は、上述した圧力範囲で全て利用可能である。

【0023】又、GaN層5を低抵抗化するための金属層の厚さは、5~3000Åであることが望ましい。金属層の厚さが5Åより薄いと水素の引き抜き効果が弱くなり、300Åより厚いとp層、金属層界面に $O_2$ が供給されにくくなるからである。又、上記実施例では、発光素子10の発光層4はMQW構造としたが、SQWや $Ga_{0.98}In_{0.02}N$ 等から成る単層、その他、任意の混晶比の4元、3元系のAlGaInNとしても良い。又、p型不純物としてMgを用いたがベリリウム(Be)、亜鉛(Zn)等の2族元素を用いることができる。本発明は従来の透光性の金属電極を用いる場合はもちろん、フリップチップタイプのように厚い電極を用いる場合にも適用できる。又、本発明はLEDやLDの発光素子に利用可能であると共に受光素子にも利用することができる。本実施例では、p型GaN層5を低抵抗化した後、金属層9を除去したが、この金属層9を除去することなく、例えば、金属層9と同一金属やオーミック性が得られる異種金属等を積層して透明電極を構成しても良い。また、金属層9を除去することなく、オーミック性が得られる同種又は異種の金属から成るフリップチップタイプの厚い金属電極を形成しても良い。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の具体的な実施例に係わるGaN系化合物半導体素子の構造を示した模式的断面図。

【図2】本発明の具体的な実施例に係わるGaN系化合物半導体素子の特性を測定するために用いられたサンプルの構成を示した模式的斜視図。

【図3】キャリア濃度と熱処理温度との関係を示した特性図。

【図4】導電率と熱処理温度との関係を示した特性図。

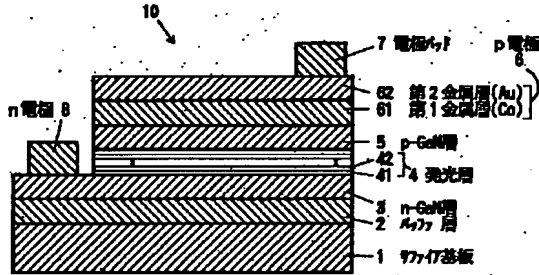
【符号の説明】

- |   |         |
|---|---------|
| 1 | サファイア基板 |
| 2 | バッファ層   |

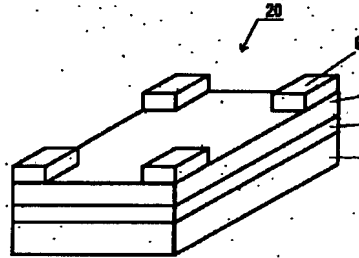
3 n型GaN 層  
4 発光層  
5 p型GaN 層  
6 p電極  
7 電極パッド  
8 n電極

9 金属層  
10 発光素子  
41 バリア層  
42 井戸層  
61 第1金属層  
62 第2金属層

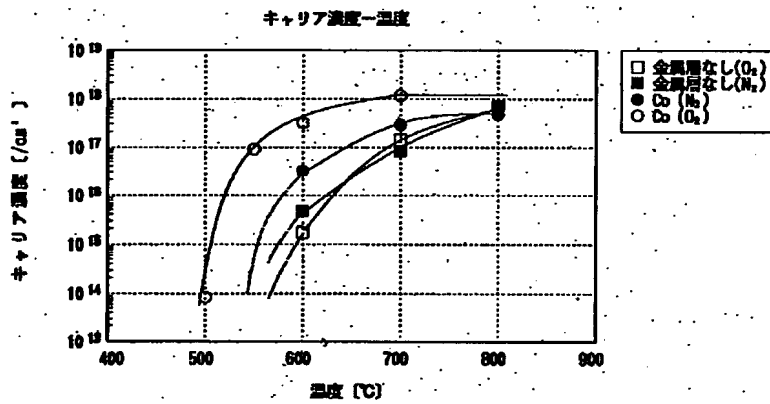
【図1】



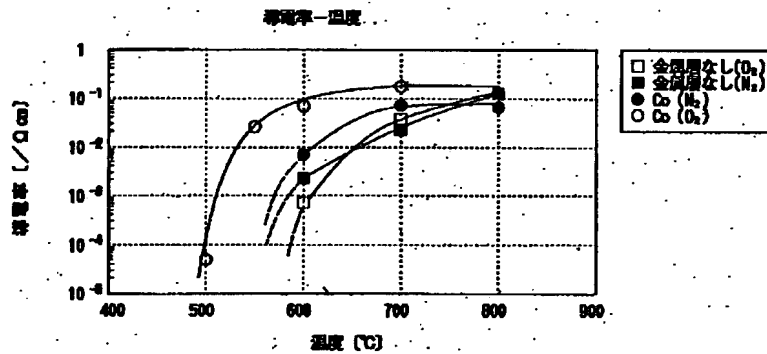
【図2】



【図3】



【図4】



**Disclaimer:**

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

**Notes:**

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (\*\*\*\*).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 11:45:55 JST 11/17/2007

Dictionary: Last updated 11/16/2007 / Priority: 1. Information communication technology (ICT) / 2. Electronic engineering / 3. JIS (Japan Industrial Standards) term

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The manufacture method of the gallium nitride system compound semiconductor characterized by obtaining a lower resistance p type semiconductor by carrying out heat treatment after forming the thin film which consists of metal in the surface of a gallium nitride system compound semiconductor on which acceptor impurity was added in the method of manufacturing a p type gallium nitride system compound semiconductor.

[Claim 2] Said heat treatment is oxygen (O) at least. The manufacture method of the gallium nitride system compound semiconductor according to claim 1 characterized by being carried out in the atmosphere to include.

[Claim 3] Said metal Cobalt (Co), nickel (nickel), aluminum (aluminum), Copper (Cu), palladium (Pd), manganese (Mn), and vanadium (V) And the manufacture method of the gallium nitride system compound semiconductor according to claim 1 or 2 characterized by consisting of at least one sort in gold (Au).

[Claim 4] Said thin film is the manufacture method of a gallium nitride system compound semiconductor given in any 1 clause of the Claims 1-3 characterized by being formed in 5-3000Å film thickness.

[Claim 5] The manufacture method of the gallium nitride system compound semiconductor characterized by forming an electrode after removing said thin film after said heat treatment.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

[0001]

[Field of the Invention] this invention -- gallium nitride (GaN) a system -- in the manufacture method of a compound semiconductor, it is related with the method of forming a lower

resistance p type layer especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] GaN conventionally used as a short wavelength light-emitting device material As a method of p-type-izing, it is GaN which doped p type impurities, such as magnesium (Mg), for example. It receives and the method of heat-treating by electron irradiation processing or nitrogen-gas-atmosphere method is known.

[0003]

[Problem to be solved by the invention] Usually, only GaN which doped acceptor impurity then In order for a p type impurity atom not to function as an acceptor since the p type impurity atom and the hydrogen atom have joined together, but to operate this p type impurity atom as an acceptor, it is necessary to make heat treatment temperature into the high temperature more than 700 \*\*, and to make a p type impurity atom and a hydrogen atom dissociate. In order that the heat treatment to a semiconductor may cause aggravation of surface morphology at the same time it gives the thermal damage inside a semiconductor layer, low temperature-ization of heat treatment temperature is called for.

[0004] Therefore, the purpose of this invention is to realize low temperature-ization of heat treatment.

[0005]

[Means for solving problem] according to [ in order to solve the above-mentioned technical problem ] a means according to claim 1 -- p type GaN a system -- GaN by which acceptor impurity was added in the method of manufacturing a compound semiconductor a system -- heat treatment is performed after forming the thin film which consists of metal on the surface of a compound semiconductor. GaN by which acceptor impurity was added by this for the metal atom which constitutes a thin film at the time of heat treatment In order to draw out hydrogen of system compound semiconductor Naka and to cause a reduction reaction, Impurities function as an acceptor and it is GaN. P type-ization of system compound semiconductor Naka is promoted,-izing can be carried out [ p type ] to the interior, and a lower resistance p type semiconductor can be obtained. Moreover, low temperature-ization of heat treatment is attained and degradation of the surface morphology in a high temperature region can be prevented.

[0006] According to the means according to claim 2, it is oxygen (O) at least. By performing heat treatment in the atmosphere to include, it is GaN. H drawn out from inside An oxidized metal reacts and it is H<sub>2</sub>O. It is H in a form [ like ]. although a metal atom is returned by missing into a gaseous phase Since it becomes possible for this metal atom to oxidize again by oxygen in atmosphere, and to produce a hydrogen drawing-out reaction, lower resistance-ization is promoted more. heat-treating at low temperature more as a result -- things are made. In addition, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O, and NO<sub>2</sub>, with the atmosphere containing oxygen

here, for example Or H<sub>2</sub>O At least one sort or these mixed gas, Or O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, or H<sub>2</sub>O The mixed gas of at least one sort and inert gas or O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, or H<sub>2</sub>O It says using the mixed gas of mixed gas and inert gas etc.

[0007] [ according to the means according to claim 3 / the metal which constitutes a thin film ] Cobalt (Co), nickel (nickel), aluminum (aluminum), copper (Cu), palladium (Pd), manganese (Mn), and vanadium (V) And by consisting of at least one sort in gold (Au), a means according to claim 2 is concretely realizable.

[0008] according to the means according to claim 4, a thin film is formed in the film thickness which is 5-3000Å -- GaN a system ---izing of the compound semiconductor can be carried out [ lower resistance ] effectively.

[0009] Moreover, according to the means according to claim 5, by removing a metal thin film and forming an electrode on GaN after heat treatment, since alloy temperature can be optimized, driver voltage can be fallen.

[0010]

[Mode for carrying out the invention] This invention is hereafter explained based on a concrete work example. Drawing 1 is GaN formed on silicon on sapphire 1. It is the mimetic diagram having shown the cross-sectional composition of the system compound semiconductor light emitting device 10. On silicon on sapphire 1 The buffer layer 2 of about 25nm of film thickness which consists of AlN is formed, and it is n type GaN of about 4 micrometers of film thickness of a Si dope on it. The layer 3 is formed. this n type GaN a layer 3 top -- GaN of about 35Å of film thickness from -- Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N of the barrier layer 41 and about 35Å of film thickness which changes from -- the luminous layer 4 of the multiple quantum well structure (MQW) by which the well layer 42 which changes was laminated by turns is formed. There are six barrier layers 41 and the number of well layers 42 is five. On a luminous layer 4, they are about 250nm of film thickness. P type GaN The layer 5 is formed. P type GaN The 1st metal layer 61 which consists of Co of about 15Å of film thickness by metal vapor deposition on a layer 5, and the 2nd metal layer 62 which consists of Au of about 60Å of film thickness are laminated one by one, and the p electrode 6 of light transmission nature consists of this 1st metal layer 61 and a 2nd metal layer 62. Film thickness 1.5 [ about ] which changes from Co or nickel and Au, aluminum, or those alloys to the predetermined region on this p electrode 6 The electrode pad 7 of μm is formed. Moreover, n type GaN On a layer 3, it is film thickness abbreviation. 200Å vanadium (V) Film thickness abbreviation The n electrode 8 which consisted of 1.8-micrometer aluminum (aluminum) or an aluminum alloy is formed.

[0011] Next, the manufacture method of this light emitting device 10 is explained. The above-mentioned light emitting device 10 was manufactured with the vapor phase epitaxy by metal-organic chemical vapor deposition (it omits the following "MOVPE"). The used gas Ammonia (NH<sub>3</sub>) and carrier gas (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>), Trimethylgallium (Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (it is described as the following

"TMG"), Trimethyl aluminum (aluminum(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (it is described as the following "TMA"), They are trimethylindium (In(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (it is described as the following "TMI"), and Silang (SiH<sub>4</sub>) and magnesium cyclopentadienyl (Mg(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>) (it is described as the following "CP2Mg").

[0012] First, it is MOVPE about the silicon on sapphire 1 of the single crystal which made the principal plane a side washed by organic washing and heat treatment. The susceptor laid in the reaction chamber of equipment is equipped. Next, it is the flow velocity about H<sub>2</sub> at normal pressure. Baking of the silicon on sapphire 1 was carried out at the temperature of 1100 degrees C, passing to a reaction chamber for about 30 minutes by a part for 2liter/. Next, temperature is reduced to 400 \*\* and it is H<sub>2</sub> A part for 20liter/, and NH<sub>3</sub> A part for 10liter/, and TMA It supplies by a part for 1.8 x10<sup>-5</sup>mol/, and is AlN. The buffer layer 2 was formed in about 25nm film thickness.

[0013] Hold the temperature of silicon on sapphire 1 at 1150 degrees C, and N<sub>2</sub> or H<sub>2</sub> A part for next, 10liter/, NH<sub>3</sub> A part for 10liter/, and TMG 1.12x10<sup>-4</sup>mol a part for /and TMA It is 0.86 ppm by a part for 0.47x10<sup>-4</sup>mol/, and H<sub>2</sub> gas. Diluted Silang It supplies by a part for 5x10<sup>-9</sup>mol/. About 4 micrometers of film thickness, concentration of electrons 1x10<sup>18</sup>-/cm<sup>3</sup>, silicon concentration N type GaN of 2x10<sup>18</sup>-/cm<sup>3</sup> The layer 3 was formed. above n type GaN N<sub>2</sub> after forming a layer 3, or H<sub>2</sub> -- a part for 20liter/, and NH<sub>3</sub> A part for 10liter/, and TMG supplying by a part for 2.0 x10<sup>-4</sup>mol/-- GaN of about 35A of film thickness from -- the barrier layer 41 which changes was formed. N<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>, and NH<sub>3</sub> seting the amount of supply constant -- TMG 7.2 x10<sup>-5</sup>mol a part for /and TMI supplying by a part for 0.19x10<sup>-4</sup>mol/-- Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N of about 35A of film thickness from -- the well layer 42 which changes was formed. [ next, ] furthermore -- forming the barrier layer 41 and five cycles of well layers 42 on the same conditions -- an it top -- GaN from -- the barrier layer 41 which changes was formed. Thus, the luminous layer 4 of the MQW structure of five cycles was formed.

[0014] Next, the temperature of silicon on sapphire 1 is held at 1100 degrees C, and it is N<sub>2</sub> or H<sub>2</sub> A part for 20liter/, and NH<sub>3</sub> A part for 10liter/, and TMG A part for /, and 1.12x10<sup>-4</sup>mol CP2Mg It supplies by a part for 2x10<sup>-5</sup>mol/. About 250nm of film thickness, and concentration P type GaN which doped Mg of 5x10<sup>19</sup>-/cm<sup>3</sup> The layer 5 was formed. The p type GaN Co was formed on the layer 5 at thickness 100 \*\* (it vapor-deposits to degree of vacuum 10-3Pa order), O<sub>2</sub> gas was supplied after that, and it heated about 6 minutes by the pressure of 10Pa, and about 650 \*\*. Next, the nitric-acid system etching solution removed Co. Next, p type GaN Form an etching mask on a layer 5 and the mask of a predetermined region is removed. P type GaN of the portion which is not covered with a mask A layer 5, a luminous layer 4, and n type GaN A part of layer 3 is etched by the reactive ion etching by the gas containing chlorine, and it is n type GaN. The surface of the layer 3 was exposed. Next, it is n type GaN by the following procedures. The n electrode 8 and p type GaN to a layer 3 The p electrode 6 of the light transmission nature to a layer 5 was formed.

[0015] (1) Apply a photoresist and it is n type GaN by photo lithography. Film thickness abbreviation after forming a window in the predetermined region on the exposure side of a layer 3 and exhausting to the high vacuum below 10-3Pa order 200A vanadium (V) Film thickness abbreviation 1.8-micrometer aluminum was vapor-deposited. Next, a photoresist is removed. Thereby, it is n type GaN. The n electrode 8 is formed on the exposure side of a layer 3.

(2) Next, apply a photoresist uniformly on the surface and it is p type GaN by photo lithography. The photoresist on a layer 5 is removed and a window part is formed.

(3) With vapor deposition equipment, they are a photoresist and exposed p type GaN. On a layer 5, after exhausting to the high vacuum below 10-3Pa order, Co of about 15A of film thickness is made to form, and the 1st metal layer 61 is formed.

(4) Then, on the 1st metal layer 61, make Au of about 60A of film thickness form, and form the 2nd metal layer 62.

[0016] (5) Next, take out a sample from vapor deposition equipment and remove Co and Au which were deposited on the photoresist by the lift turning-off method.

(6) Next, in order to form the electrode pad 7 for bondings in the part on the p electrode 6 of light transmission nature, apply a photoresist uniformly and open a window in the photoresist of the formation portion of the electrode pad 7. Next, Co or nickel and Au, aluminum, Or it is film thickness 1.5 about those alloys. mum grade is made to form membranes by vapor deposition, and it is (5). Like a process, by the lift turning-off method, the film which consists of Co deposited on the photoresist or nickel and Au, aluminum, or those alloys is removed, and the electrode pad 7 is formed.

(7) Exhaust sample atmosphere with a vacuum pump after that, supply O<sub>2</sub> gas, and it is pressure. It is referred to as 3Pa and is abbreviation about ambient temperature in the state. It is made 550 degrees C. 3 a part grade -- heating -- p type GaN Alloying processing with a layer 5, the 1st metal layer 61, and the 2nd metal layer 62, the n electrode 8, and n type GaN Alloying processing with a layer 3 was performed.

[0017] It compares with the former and the light emitting device 10 obtained by the above-mentioned method is p type GaN at low temperature (about 650 \*\*). Lower resistance-ization of the layer 5 was completed and it became possible by performing alloying processing with an electrode by about 550 \*\* of optimum temperature to reduce driver voltage as compared with the former.

[0018] Drawing 2 is the sample 20 used in order to measure carrier concentration and conductivity. The buffer layer 2 and p type GaN which consist of the same composition as the composition of drawing 1 on silicon on sapphire 1 The layer 5 is formed. After forming Co metal in the layer 5 at the thickness of 100 \*\* and performing heat treatment for 6 minutes at each temperature, it processed with the aqua regia, the metal layer was removed, and it

measured by vapor-depositing the nickel (nickel) 9 of about 3000Å of film thickness in the four corners. Moreover, it measured also about the case where it processes similarly for not preparing a metal layer for a comparison object.

[0019] Drawing 3 is the property figure having shown the relation between heat treatment temperature and carrier concentration using the sample 20 of drawing 2. A result when O mark and - mark prepare a metal layer at the time of heat treatment is shown, and this figure shows the case where \*\* mark and \*\* mark do not prepare a metal layer at the time of heat treatment. Thereby, by preparing and heat-treating a metal layer shows that carrier concentration increases and p type-ization is promoted. As for this, a metal layer is p type GaN at the time of heat treatment. Since hydrogen is drawn out from a layer 5 and a reduction reaction is produced, it is p type GaN. It is because lower resistance-ization of a layer 5 is promoted. Moreover, although O mark shows the result of having heat-treated in O<sub>2</sub> atmosphere, among the results of having prepared the metal layer and - mark shows the result of having heat-treated in N<sub>2</sub> atmosphere, carrier concentration is high, namely, it turns out that p type-ization is promoted rather than the direction which heat-treats in O<sub>2</sub> atmosphere carries out in N<sub>2</sub> atmosphere. The carrier concentration of about  $1 \times 10^{17}$  /cm<sup>3</sup> is obtained by heat treatment of about 550 \*\* in O<sub>2</sub> atmosphere, and the carrier concentration of about  $1 \times 10^{14}$  /cm<sup>3</sup> is obtained in heat treatment of about 500 \*\*. This is p type GaN by the above-mentioned oxidation-reduction reaction by heat-treating in O<sub>2</sub> atmosphere. By the oxidation-reduction reaction which drew out hydrogen and continued from the layer 5, it is p type GaN. It is because lower resistance-ization of a layer 5 is promoted. Therefore, it is possible by using O<sub>2</sub> atmosphere to obtain  $1 \times 10^{18}$  /cm<sup>3</sup> and the highest carrier concentration by heat treatment of about 650 \*\*. On the other hand, in the case of others, the further high temperature service was needed, and carrier concentration did not reach to the carrier concentration at the time of heat-treating in O<sub>2</sub> atmosphere after metal layer formation.

[0020] Drawing 4 is the property figure having shown the relation between heat treatment temperature and conductivity using the sample 20 of drawing 2. O mark, - mark, and \*\* mark in a figure show the result obtained on the same conditions as drawing 3. The property shown in the same drawing 4 as drawing 3 was acquired. Namely, a metal layer is p type GaN at the time of heat treatment. Since hydrogen is drawn out from a layer 5 and a reduction reaction is produced, it is p type GaN. Since lower resistance-ization of a layer 5 is promoted, the conductivity in which the direction at the time of preparing a metal layer is higher than the case where a metal layer is not prepared is obtained. Moreover, by heat-treating in O<sub>2</sub> atmosphere, the returned metal oxidizes again at the time of heat treatment, and it is p type GaN. Since hydrogen is drawn out from a layer 5 and a reduction reaction is produced, it is p type GaN. Since lower resistance-ization of a layer 5 is promoted, conductivity still higher than the case where it heat-treats in N<sub>2</sub> atmosphere is obtained. From drawing 4, it is abbreviation.  $1 \times 10$ -

2/In order to obtain the high conductivity more than  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , if it heat-treats by about 650 \*\*, the highest conductivity will be reached that what is necessary is just to heat-treat by about 550 \*\* if O<sub>2</sub> atmosphere is used. The above thing shows that a lower resistance p type semiconductor is obtained by the temperature more than abbreviation 600 \*\*, and heat-treating by 650 \*\* desirably.

[0021] Above-mentioned drawing 3 and drawing 4 were also the same as when layer structures or such laminating structures, such as other Co(es), Au, nickel, Cu, Pd, and Mn, are used, although they showed the property when constituting a metal layer from Co. This is p type GaN. It is preparing and heat-treating various kinds of above-mentioned metal layers on a layer 5, and is p type GaN. Since a metal layer is adsorbed in hydrogen in a layer 5, it is because lower resistance-ization is promoted. Furthermore, by heat-treating in O<sub>2</sub> atmosphere, a metal layer oxidizes, the metal layer which oxidized adsorbs hydrogen further, and it is GaN. Since lower resistance-ization of a layer 5 is promoted, it is effective if oxidizing quality metal is used for a metal layer.

[0022] In the above-mentioned work example, in the heat treatment after formation of the p electrode 6, although 10Pa O<sub>2</sub> gas atmosphere was used, even if the pressure of O<sub>2</sub> gas is more than this, it demonstrates sufficient effect. Moreover, in the heat treatment after formation of the p electrode 6, 1% of O<sub>2</sub> gas was included to N<sub>2</sub> gas, and although heat treatment in the atmosphere which set the partial pressure of the O<sub>2</sub> gas to 100Pa was performed, the same effect was acquired. Thus, the gas which added one or more sorts in N<sub>2</sub>, helium, Ne, Ar, and Kr to O<sub>2</sub> besides pure oxygen gas can be used, and pressure and the partial pressure of O<sub>2</sub> can be used altogether in the pressure range mentioned above.

[0023] Moreover, GaN As for the thickness of the metal layer for lower-resistance-izing a layer 5, it is desirable that it is 5-3000Å. It is because the drawing-out effect of hydrogen will become weak if the thickness of a metal layer is thinner than 5Å, and O<sub>2</sub> will become is hard to be supplied to p layer and a metal boundary side if thicker than 300Å. moreover -- although the luminous layer 4 of the light emitting device 10 considered it as MQW structure in the above-mentioned work example -- SQW and Ga<sub>0.08</sub>In<sub>0.92</sub>N etc. -- from -- AlGaInN of the monolayer which changes, other 4 yuan of arbitrary mixed crystal ratios, and three element systems \*\*\*\*\* -- it is good. Moreover, although Mg was used as a p type impurity, 2 group elements, such as beryllium (Be) and zinc (Zn), can be used. Also when using the metal electrode of the conventional light transmission nature and this invention uses a thick electrode like a flip chip type, of course, it can be applied. Moreover, this invention can be used also for a photo detector while being able to use it for LED or the light emitting device of LD. At this example, it is p type GaN. After lower-resistance-izing a layer 5, the metal layer 9 was removed, but without removing this metal layer 9, for example, the different-species metal with which the same metal as the metal layer 9 and ohmic nature are obtained may be laminated, and a clear

electrode may be constituted. Moreover, you may form the thick metal electrode of the flip chip type which consists of a metal of the same kind or of a different kind with which ohmic nature is obtained, without removing the metal layer 9.

---

[Translation done.]